

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009609960 **Image available**
WPI Acc No: 1993-303508/199338
XRAM Acc No: C93-135254
XRPX Acc No: N93-233319

MOCVD of ferroelectric PZT thin films for memory devices - by heating substrate in reduced pressure CVD reactor and transporting precursor vapours by carrier gas oxidant and/or diluent gas to reactor
Patent Assignee: SHARP KK (SHAF); VIRGINIA TECH INTELLECTUAL PROPERTIES (VIRG); CERAM INC (CERA-N); UNIV VIRGINIA POLYTECHNIC INST (UYVI-N)
Inventor: DESU S B; PENG C
Number of Countries: 018 Number of Patents: 008

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
WO 9318202	A1	19930916	WO 93US1761	A	19930226	199338 B
JP 6280023	A	19941004	JP 9348347	A	19930309	199444
EP 630424	A1	19941228	EP 93907068	A	19930226	199505
			WO 93US1761	A	19930226	
US 5431958	A	19950711	US 92848389	A	19920309	199533
			US 92999738	A	19921231	
EP 630424	A4	19950301	EP 93907068	A	19930000	199611
EP 630424	B1	19980603	EP 93907068	A	19930226	199826
			WO 93US1761	A	19930226	
DE 69318976	E	19980709	DE 618976	A	19930226	199833
			EP 93907068	A	19930226	
			WO 93US1761	A	19930226	
JP 2965812	B2	19991018	JP 9348347	A	19930309	199949

Priority Applications (No Type Date): US 92999738 A 19921231; US 92848389 A 19920309

Cited Patents: 04 96339000; 05 7002600; 05 10469000; 05 11664300; Jnl.Ref; US 4792463

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
WO 9318202	A1	E	33	C23C-016/18	
Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE					
JP 6280023	A		23	C23C-016/40	
EP 630424	A1	E		C23C-016/18	Based on patent WO 9318202
Designated States (Regional): DE FR GB					
US 5431958	A		19	C23C-016/40	CIP of application US 92848389
EP 630424	B1	E		C23C-016/18	Based on patent WO 9318202
Designated States (Regional): DE FR GB					
DE 69318976	E			C23C-016/18	Based on patent EP 630424
Based on patent WO 9318202					
JP 2965812	B2		20	C23C-016/40	Previous Publ. patent JP 6280023
EP 630424	A4			C23C-016/18	

Abstract (Basic): WO 9318202 A

Depositing ferroelectric Pb zirconate titanate (PZT) thin film with perovskite structure on a substrate by MOCVD comprises heating the substrate in a reduced pressure CVD reactor, and transporting precursor vapours by a carrier gas and oxidant and/or diluent gas into the reactor for deposition and film formation.

The film is pref. doped with at least one of La, Md, Nb, and Y

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-280023

(43)公開日 平成6年(1994)10月4日

(51)IntCl⁵

C 2 3 C 16/40

識別記号

庁内整理番号

8116-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数30 O L (全 23 頁)

(21)出願番号 特願平5-48347

(22)出願日 平成5年(1993)3月9日

(31)優先権主張番号 07/848, 389

(32)優先日 1992年3月9日

(33)優先権主張国 米国 (U S)

(31)優先権主張番号 07/999, 738

(32)優先日 1992年12月31日

(33)優先権主張国 米国 (U S)

(71)出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72)発明者 セシュ ビー. デスー

アメリカ合衆国 バージニア 24061-

0237, ブラックスバーグ, バージニア ポ

リテクニク インスティテュート アン

ド ステイト ユニバーシティ, ホールデ

ン ホール 201

(74)代理人 弁理士 山本 秀策

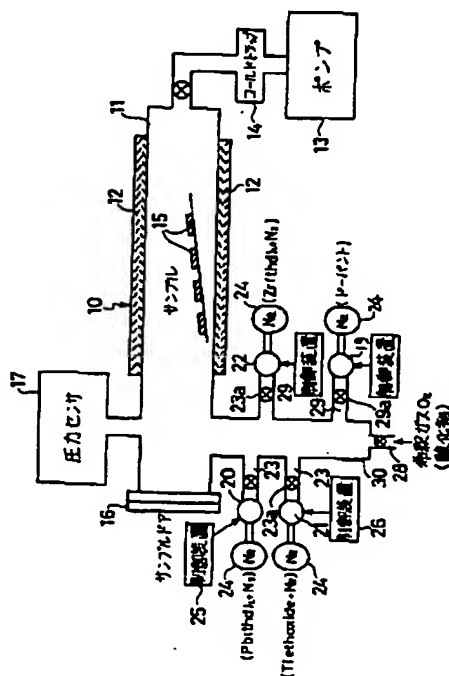
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機金属化学蒸着法による強誘電体膜の成膜方法

(57)【要約】

【目的】 炭素混入及び窒素混入が防止でき、且つ安全な強誘電体膜の成膜方法を提供する。

【構成】 鉛テトラメチルヘプタンジオネート [Pb (t h d)₂]、ジルコニウムテトラメチルヘプタンジオネート [Zr (t h d)₄]、及びチタニウムエトキシドを前駆物質とし、ホットウォール型反応炉10を用いて、有機金属化学蒸着法によって550℃程度の低温でサファイアディスク及びPt/Ti/SiO₂/Si基板上にペロブスカイト構造を有する鉛ジルコネートタタネートPb (Zr_xTi_{1-x}) O₃薄膜を堆積する。



19に記載の方法。

【請求項21】 前記希釈ガスが窒素及び不活性ガスのうち少なくとも一方である請求項2に記載の方法。

【請求項22】 前記強誘電体鉛ジルコネートタイタネート薄膜の組成が、 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ であり、 x は0.0から約0.9の範囲で変化する請求項2に記載の方法。

【請求項23】 $Ru_1/SiO_2/Si$ 基板上に堆積された前記強誘電体鉛ジルコネートタイタネート薄膜の組成が、 $Pb(Zr_{0.42}Ti_{0.58})O_3$ であり、該薄膜の強誘電特性が、自発分極 $23.3\mu C/cm^2$ 、残留分極 $12.3\mu C/cm^2$ 及び保磁界 $64.5kV/cm$ である請求項2に記載の方法。

【請求項24】 半導体素子を製造する方法であって、反応炉内で基板を加熱する工程、及び金属アルコキシド及び金属アセチルアセトネートを前駆物質として用いて、該反応炉内で有機金属化学蒸着法によって該基板上に鉛ジルコネートタイタネート薄膜を形成する工程を包含する方法。

【請求項25】 前記基板が、サファイア又は $Pt/Ti/SiO_2/Si$ である請求項24に記載の方法。

【請求項26】 前記基板を約 $500^\circ C$ より高い温度に加熱する請求項24に記載の方法。

【請求項27】 前記前駆物質が、鉛テトラメチルヘプタンジオネート $[Pb(thd)_2]$ 、ジルコニウムテトラメチルヘプタンジオネート $[Zr(thd)_4]$ 、及びチタニウムエトキシド $[Ti(C_2H_5O)_4]$ である請求項24に記載の方法。

【請求項28】 前記前駆物質の温度が、 $Pb(thd)_2$ については約 $150^\circ C$ であり、 $Zr(thd)_4$ については約 215 から $230^\circ C$ であり、チタニウムエトキシドについては約 107 から $115^\circ C$ である請求項27に記載の方法。

【請求項29】 前記基板が、サファイア又は $Pt/Ti/SiO_2/Si$ であり、該基板を約 $550^\circ C$ に加熱する請求項28に記載の方法。

【請求項30】 前記薄膜がペロブスカイト型構造を有する請求項24に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、有機金属化学蒸着(MOCVD)法による強誘電体膜の成膜方法に関し、概括的には、鉛テトラメチルヘプタンジオネート、ジルコニウムテトラメチルヘプタンジオネート及びチタニウムエトキシド等の安全で安定した前駆物質を用いる改善されたMOCVD法による、ドーブ及びノンドーブ $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ 薄膜等の強誘電体薄膜の成膜方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 鉛ジルコネートタイタネート $[Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3]$ 、以下PZTという]のセラミック

は、有用な強誘電特性及び電気光学的特性を有しているペロブスカイト型構造を有する公知の材料である。最近の研究では、PZT材料により、高透過率のコンデンサ、大きな自発分極を有する不揮発性メモリ装置、電気機械結合率が高い表面音波(SAW)アプリケーション、及び光学特性が良好な電気光学装置を提供することが示された。William D. Millerらによる米国特許第4,946,710号、William D. Millerによる米国特許第4,974,204号、及び1990年12月3日付でAlfred P. Gnadingerによって出願された米国出願第624,882号を参照されたい。

【0003】 強誘電体薄膜を堆積するために、様々な技術が用いられてきた。一般的に、薄膜堆積技術は、大きく2つのカテゴリに分けることができる。すなわち、

(1) 物理蒸着(PVD)技術及び(2) 化学処理技術である。

【0004】 (1) PVD技術のうち、強誘電体薄膜の堆積に用いられる最も一般的な方法は、電子ビーム蒸着法、rfダイオードスパッタリング法、rfマグネトロンスパッタリング法、dcマグネトロンスパッタリング法、イオンビームスパッタリング法、分子線エピタキシ(MBE)法、及びレーザアブレーション法である。Okawaraらの"Preparation of $Pb(Zr,Ti)O_3$ thin films by an electron beam evaporation technique," Appl. Phys. Lett., 29(8), 491 (1976)、Okadaらの"Some electrical and optical properties of ferroelectric lead-zirconate-lead-titanate thin films," J. Appl. Phys., 48(7), 2905 (1977)、Takayamaらの"Preparation of epitaxial $Pb(Zr,Ti)O_3$ thin films and their crystallographic, pyroelectric, and ferroelectric properties," J. Appl. Phys., 65(4), 1666 (1989)、Srenivasらの"Surface acoustic wave propagation on lead-zirconate titanate thin films," Appl. Phys. Lett., 52(9), 709 (1988)、Rameshらの"Ferroelectric $Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$ thin films on epitaxial Y-Ba-Cu-O," Appl. Phys. Lett., 59(27), 3542 (1991)、CastallanらのJ. Appl. Phys., 50(6), 4406, (1979)、及びHorwitzらのAppl. Phys. Lett., 59(13), 1565, (1991)を参照されたい。

【0005】 (2) 化学処理技術はさらに2つのサブカテゴリに分けることができる。すなわち、化学蒸着(CVD)法及びゾルゲル処理法及び有機金属分解(MOD)法を含むウェット化学処理法である。BuddらのProc. Brit. Cer. Soc., 36, 107(1985)、PengらのCeram. Transac., 25, 169-186, (1992)、及びKashiharaらのExt. Abs of the 1991 Inter. Conf. on Solid State Devices and Materials, Yokohama, Japan, (1991), 192-194を参照されたい。

【0006】 1976年にPVD技術(電子ビーム蒸着

してはそれほど重要な問題ではない。さらに、強誘電体を半導体処理に適合させるためには低温蒸着処理が必要である。

【0013】1992年4月14日に認可されたグリーンワルド (Greenwald) の米国特許第5,104,690号には、CVD法によってPZT膜を製造する技術が記載されている。しかしながら、グリーンワルドは、得られる膜の組成制御、構造特性及び強誘電体特性を示していない。さらに、グリーンワルドは、極めて有毒な前駆物質、つまり、テトラエチル鉛を鉛成分として用いている。また、グリーンワルドはPZT膜を得るために設定した堆積温度を示していない。

【0014】本発明は、上記従来技術の問題点を解決するためになされたものであり、コンデンサ、不揮発性メモリ素子、焦電性赤外線センサ、光学式表示装置、光学スイッチ、圧電性トランスデューサ及び表面音波装置のアプリケーションに用いられるドーブ及びノンドーブのPb (Zr, Ti)_{1-x}O₃薄膜を製造するための信頼性のある有機金属化学蒸着法による強誘電体膜の成膜方法を提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明の強誘電体膜の成膜方法は、鉛ジルコネートタイタネート薄膜を基板上に堆積する方法であって、反応炉内で該基板を加熱する工程、及び該基板を前駆物質から生成されるガス流にさらす工程を包含しており、そのことにより、上記目的が達成される。

【0016】又、本発明の強誘電体膜の成膜方法は、ペロブスカイト型構造を有する強誘電体鉛ジルコネートタイタネート薄膜を基板上にMOCVD法を用いて堆積する方法であって、減圧下でCVD反応炉に該基板を維持する工程、該CVD反応炉において該基板を加熱する工程、及びキャリアガスによって送られる前駆物質の蒸気、及び酸化剤及び/又は希釈ガスからなるガス流を、該基板上への堆積のために該CVD反応炉に送り、ペロブスカイト型構造を有する強誘電体鉛ジルコネートタイタネート薄膜を形成する工程を包含しており、そのことにより、上記目的が達成される。

【0017】前記ガス流中に、前記鉛ジルコネートタイタネート薄膜をランタン、ニオブ、ネオジム、又はイットリウムでドーブする工程を包含してもよい。

【0018】前記基板が、Al₂O₃、ZrO₂、MgO、SrTiO₃、BaTiO₃及びPbTiO₃のうち少なくとも1つからなる絶縁体、Al、Au、Pt及びPdのうち少なくとも1つからなる金属電極、RuO₂、RhO₂、IrO₂、OsO₂、ReO₂、Pb₂RuO_{7-x}、Pb₂RhO_{7-x}、Pb₂IrO_{7-x}、Sr₂RuO_{7-x}、Sr₂RhO_{7-x}、及びSr₂IrO_{7-x}のうち少なくとも1つからなる伝導性酸化物、TiN及びZrNのうち少なくとも1つからなる伝導性窒化物、並

びに、YBa₂Cu₃O_{7-x}及びBi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀のうちの少なくとも1つからなる超伝導性酸化物のうち少なくとも1つであってもよい。

【0019】前記基板が、サファイア、ZrO₂、MgO、SrTiO₃、BaTiO₃及びPbTiO₃のうち少なくとも1つからなる単結晶絶縁体、Al、Au、Pt及びPdのうち少なくとも1つからなる金属電極、RuO₂、RhO₂、IrO₂、OsO₂、ReO₂、Pb₂RuO_{7-x}、Pb₂RhO_{7-x}、Pb₂IrO_{7-x}、Sr₂RuO_{7-x}、Sr₂RhO_{7-x}、Sr₂IrO_{7-x}及びInSnO₂のうち少なくとも1つからなる伝導性酸化物、TiN及びZrNのうち少なくとも1つからなる伝導性窒化物、並びにYBa₂Cu₃O_{7-x}及びBi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀のうちの少なくとも1つからなる超伝導性酸化物のうち少なくとも1つであってもよい。

【0020】前記基板を約500℃以上に加熱してもよい。

【0021】前記基板を550℃から650℃に加熱してもよい。

【0022】前記反応炉がホットウォール型反応炉であってもよい。

【0023】前記反応炉がコールドウォール型反応炉であってもよい。

【0024】前記減圧が約10⁻²Torrから約100Torrの範囲で行われてもよい。

【0025】前記減圧が約1Torrから約10Torrの範囲で行われてもよい。

【0026】前記前駆物質が、金属アルコキシド、金属アセチルアセトネート、又は金属β-ジケトネートであってもよい。

【0027】前記前駆物質が、チタニウムエトキシド、チタニウムイソプロポキシド、チタニウムn-ブトキシド及びニオブエトキシドのうち少なくとも1つからなる金属アルコキシド、ジルコニウムアセチルアセトネート又は金属アセチルアセトネートのうち少なくとも一方、Pb(thd)₂、Zr(thd)₄、La(thd)₃、Nb(thd)₃、Y(thd)₃又は他の金属β-ジケトネートのうち少なくとも1つ（ここで略語thdはテトラメチルヘプタンジオネートである。）のうち少なくとも1つであってもよい。

【0028】前記前駆物質が、鉛テトラメチルヘプタンジオネート[Pb(thd)₂]、ジルコニウムテトラメチルヘプタンジオネート[Zr(thd)₄]、及びチタニウムエトキシドであってもよい。

【0029】前記前駆物質の温度が、Pb(thd)₂については約120から180℃であり、Zr(thd)₄については約170から250℃であり、チタニウムエトキシドについては約80から140℃であってもよい。

【0049】

【実施例】本発明の実施例について以下に説明する。

【0050】CVD法により複合酸化薄膜をうまく堆積させるためには、前駆物質の選択が最も重要である。MOCVD法のため前駆物質は以下の条件を満たすことが理想的である。

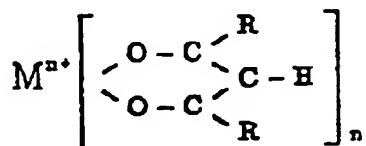
- 【0051】(1) 低蒸着温度での高蒸気圧力
- (2) 低分解温度
- (3) 蒸着温度と分解温度との間の十分に大きな温度「領域(window)」
- (4) 前駆物質の有機構成物からの混入がないこと
- (5) 常温・常圧下での安定性
- (6) 毒性がないこと。

【0052】本発明の目的の1つは、MOCVD法によるPZT膜のための理想的な前駆物質を特定することである。

【0053】金属アルキル、金属アルコキシド及び金属β-ジケトネートを含む金属酸化薄膜を成長させるための前駆物質として、数種の有機金属化合物の一般的に用いられている。金属アルキルの一般式は、 $M^{n+}R_n$ である。ここで、 $R=C_1H_{2.1}$ である。金属アルコキシドの一般式は、 $M^{n+}(OR)_n$ である。金属β-ジケトネートの一般式は、

【0054】

【化1】



【0055】である。ここでR=アルキル基又はフルオロアルキル基である。有機金属の前駆物質のほとんどが、比較的低温で蒸気圧力が適当な値となる。金属アルコキシド及び金属β-ジケトネートは、そのアルキル等価物よりも揮発性が低く、取り扱いが容易で、毒性もかなり低い。

【0056】有機金属の前駆物質を使用する場合は、その化学構造をわずかに変えることによって、その物理特性及び化学特性を調整することができるという利点がある。例えば、金属β-ジケトネートでは、キレート環のRを変えることによって揮発性を増大させることができる。一般に、Rのかさ高さが増大した場合、又はRのフッ素置換数が増大した場合に揮発性が増大する。例えば、キレートでのフッ素化を増大させると、揮発性が増大する。すなわち、鉛ビス-アセチルアセトネート、鉛ビス-トリフルオロアセチルアセトネート、鉛ビス-ヘキサフルオロアセチルアセトネート等の順に揮発性が増大する。また、鉛ビス-アセチルアセトネート、鉛ビス-ジメチルヘプタンジオネート、鉛ビス-テトラメチルヘプタンジオネートの順に揮発性が増大する。配位子の

サイズが大きくなると、分子反応から中心金属を保護することによって金属キレートの揮発性が増大する。フッ素化も同様の効果を有する。なぜなら、フッ素原子は、置換される水素原子よりも幾分大きいからである。

【0057】金属β-ジケトネートの熱安定性、及び常温・常圧下での安定性もまた、Rの種類及び中心金属イオンの大きさに影響され易い。イオンの大きさが小さい場合、又は配位子のかさ高さが小さい場合は、金属イオンの保護効果により、熱安定性及び常温・常圧下での安定性が増大する。この効果は、上記β-ジケトネートの揮発性が増大する効果と同様である。中心金属の保護が大きくなることによって、化合物は、低重合体を形成する分子間反応を受けにくくなり、また、配位数を増大させる水又は酸素との反応を受けにくくなる。

【0058】金属アルコキシドの場合には、その蒸気圧力は有機基Rの性質に大きく左右される。一般に、蒸気圧力は、Rの分子量が減少するにつれて増大する。しかしながら、Rが小さすぎると、アルコキシド基によって中心金属イオンが十分に保護されず、分子は低重合化される傾向がある。その結果、分子重量が増大し、蒸気圧力が低下する。アルコキシドの場合は、蒸気圧力はRの分岐にも依存する。分岐の度合いが高いと、中心金属イオンは効果的に保護される。Ti及びZrのブトキシドの場合には、n-ブトキシドから、イソ-ブトキシドへ、さらに第3ブトキシドへとなるので、蒸気圧力は実質的に増大する。

【0059】鉛ビス-ヘキサフルオロアセチルアセトネート及び鉛ビス-ヘプタフルオロジメチルオクタジオン

[Pb(fod)₂]を用いる場合は、膜においてフッ素混入が生じる。加えて、Pb(fod)₂の熱分解によるPbOの形成は、300℃で開始されるが、300℃を越えるとPbF₂が支配的となる。一方、前駆物質をテトラエチル鉛(TEL)として良質なPbO膜が得られたが、この前駆物質の極めて有毒な性質を有するので、これを大規模アプリケーションに用いることはできない。さらに、鉛アルキルは感光性であり、遊離基崩壊によって分解する。鉛アルコキシド、例えば鉛t-ブトキシドは、室温では液体であり、その蒸気圧は有毒性の問題を生じる程である。加えて、大きなPb(II)イオンが存在するので、典型的な金属アルコキシドの加水分解の問題が生じる。

【0060】ジルコニウムアセチルアセトネート[Zr(C₅H₇O₂)₄]及びジルコニウムトリフルオロアセチルアセトネート[Zr(C₅H₄F₃O₂)₄]を前駆物質として用いる際には、いくつかの問題点があった。例えば、Zr(C₅H₇O₂)₄を用いる場合は、15原子%もの炭素が混入した立方晶系のZrO₂膜となった。Zr(C₅H₄F₃O₂)₄を用いる場合は、ガス組成が変化して、膜中にフッ素混入を引き起こした。フッ素混入の問題は、堆積中に反応炉中の水蒸気の分圧を制御すること

MOCVDによるPZT薄膜の典型的な堆積条件

先駆物質	Pb(thd) ₂	Zr(thd) ₄	Ti(C ₂ H ₅ O) ₄
先駆物質の温度	150℃	215-230℃	107-115℃
キャリアガス(sccm, N ₂)	20-30	15-30	5
基板	サファイア及びPt/Ti/SiO ₂ /Si		
基板温度	550℃		
希釈ガス(酸化剤)	500-1000		
(sccm, O ₂)			
全圧力	6 Torr		
堆積速度 (nm/min)	10.0-20.0		

【0069】図1に示すCVD装置を用いて、表1の挙げた条件下でサンプル15上に堆積されたPZT膜の相の識別はCuK α 線を用いたX線回折計によって行われる。膜の組成は、オージェ電子分光法(AES)及びエネルギー分散分光法(EDS)を用いて調べられる。膜の表面のモフォロジーは、走査電子顕微鏡(SEM)を用いて観察される。膜厚、屈折率 n 、及び吸収係数 k はUV-VIS-NIR透過測定から得ることができる。

【0070】MOCVD法により堆積された直後のPZT膜は、鏡面であり、クラックが無く、均一で、サファイア基板及びPt/Ti/SiO₂/Si基板の何れの基板に対しても接着が良好であり、サファイア基板上では非常に透明であることが示されている。上記基板以外にも、Al₂O₃、ZrO₂、結晶性MgO若しくはSrTiO₃、半導体若しくは絶縁基板上のAl、Au、Pt若しくはPd等の金属電極、RuO₂、RhO₂、IrO₂、OsO₂、ReO₂、Pb₂Ru₂O₇₋₁、Pb₂Rh₂O₇₋₁、Pb₂Ir₂O₇₋₁、Sr₂Ru₂O₇₋₁、Sr₂Rh₂O₇₋₁、Sr₂Ir₂O₇₋₁若しくはインジウム錫酸化物等の伝導性酸化物、TiN若しくはZrN等の伝導性窒

化物、又はYBa₂Cu₃O₇₋₁若しくはBi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀等の超伝導性酸化物がサンプル15として使用できる。これらをサンプル15に使用した場合のPZT膜も同様に、光学的顕微鏡及び走査電子顕微鏡の両方を用いて観察すると、非常に滑らかな表面となっている。表1に示す条件に対する典型的な膜成長速度は、10.0から20.0nm/minの範囲内であった。

【0071】図2に、サファイア及びPt/Ti/SiO₂/Si基板上に堆積直後のPZT膜の典型的なX線回折パターンを示す。組成比がZr/Ti=60/40の膜の場合をパターン(a)で示し、組成比がZr/Ti=40/60の膜の場合をパターン(b)で示す。このX線回折パターンから、Zr/Ti=60/40の膜が斜方面体晶系のペロブスカイト構造を有しており、Zr/Ti=40/60の膜が正方晶系のペロブスカイト構造をしていることがわかる。表1に示す堆積条件では、好ましい配向性は得られなかった。

【0072】膜の化学量論組成は、主として各前駆物質の温度及び希釈ガス流量を変えることによって制御することができる。表2に、異なる堆積条件での得られる様

19

と比較すれば、MOCVD法によるPZT膜の屈折率は大きく、これは、MOCVD法によるPZT膜の方が密度が高いことを示している。吸収係数が非常に低いことから、膜の性質が、鏡面であり、非常に透明であることがわかる。直接遷移であると仮定すると、吸収エッジ付近の吸収係数から算出されるPZT膜のバンドギャップエネルギーは、3.65 eVである。この値は、 $Zr/Ti = 60/40$ であるMOD法による膜に対して以前に報告された値に一致する。

【0078】図7(a)及び図7(b)に、SEMによって調べた堆積直後のPZT膜の表面モフォロジーを示す。図7(a)及び図7(b)は、それぞれPt/Ti/SiO₂/Si基板を用いた場合である。このSEMによる顕微鏡写真から、膜が、Pt/Ti/SiO₂/Si基板及びサファイア基板の両方の場合で、密度が高く、滑らかであることがわかる。粒子は、非常に細かく、均一に分散している。平均的な粒子サイズは、Pt/Ti/SiO₂/Si基板上の膜では0.15 μmであり、サファイア基板上の膜では0.1 μmよりも小さいことが推測できる。

【0079】＜第2実施例＞図8に、本発明の第2実施例に用いたホットウォール型CVD装置の概略図を示す。反応炉31は、内径80mmのステンレススチールチューブである。反応炉31の外側には三温度炉32が設けられており、反応炉31の温度を、三温度炉32による抵抗加熱によって維持する。反応炉31には、コールドトラップ33を介して真空ポンプ34が配設されており、反応炉31内は、真空ポンプ34によって真空引きされる。反応炉31内の圧力は、圧力センサ35によってモニタされる。圧力が $12 \sim 10^{-3}$ Torrの範囲では、MKS BARATRON圧力センサを使用する。コールドトラップ33には液体窒素で満たされており、生成物及び/又は未反応試薬を凝縮する。各前駆物質材料は、2つのコネクタ36a及び36bをそれぞれ有するステンレススチールバブラー36内に納められている。一方のコネクタ36aは、手動バルブ37aを有するステンレススチールライン37によって反応炉31に接続されており、他方のコネクタ36bは、流量制御装置を備えたN₂ガスシリンダに接続されている。前駆物質の温度を制御するために、温度制御装置を有するアルミニウムに覆われたマントルヒータと流量計MFCが用いられる。前駆物質は、堆積が行われている間は、±0.5℃以内で所望の温度に保たれる。反応炉31と前駆物質が納められているバブラー36との間の通路は、

20

加熱テープによって加熱され、温度が200℃から250℃の範囲に保たれる。これによって、前駆物質が凝縮又は分解するのを防止する。

【0080】本発明において用いられるバブラー36は、直径1.5インチ、高さ6インチである。バブラー36内には体積40 cm³のチタニウムエトキシドが納められており、この量で20回以上の堆積を行うことができる。各堆積の後で、この液体原料チタニウムエトキシドは真空に保たれる。このように真空に保つことにより、チタニウムエトキシドは、明かに劣化することなく少なくとも1か月間維持することが可能である。一方、鉛テトラメチルヘプタンジオネート及びジルコニウムテトラメチルヘプタンジオネートは、各堆積に対して、それぞれ0.8 gずつ新たに用いられる。これらの前駆物質、鉛テトラメチルヘプタンジオネート及びジルコニウムテトラメチルヘプタンジオネートは、全て室温の空气中で安定であり安全である。

【0081】上記装置を用いてPZT膜を堆積させる動作を説明する。まず、サンプルである基板42が反応炉31内に設置され、反応炉31が密閉される。反応炉31内は、0.01 Torrまで真空ポンプ34により真空に引かれる。反応炉31内の基板32を、所望の温度、例えば550℃に加熱する。このとき、原料が納められたバブラー36もまた所望の温度に加熱する。堆積の初期段階に、窒素キャリアガスを伴う原料蒸気をバイパスライン46を通して導入する。また、反応炉31への原料蒸気の逆拡散を最小とするために酸素ガスを反応炉31へ導入する。このバイパス処理は、実際に堆積処理の始まる前に約3分間続けられる。バイパス処理の後、バイパスバルブ46aが閉じられ、反応炉31の主バルブ47が開けられて堆積が開始される。堆積の終了時に、常圧へ空気を再充填する前に、蒸発器を止め、且つ希釈ガスの導入を止め、反応炉31を0.01 Torrまで減圧する。基板42は、反応炉31から取り出す前に反応炉31の内部で、100℃よりも低い温度に冷却する。

【0082】上述のようにして、強誘電体Pb(Zr, Ti_{1-x})O₃薄膜を、3種の基板、即ちサファイアディスク、Ptを被覆した基板である、Pt/Ti/SiO₂/Siウエハ、及びRuO₂を被覆した基板である、RuO₂/SiO₂/Siウエハ上に、表3に示すパラメータを用いて堆積した。

【0083】

【表3】

積ごとに取り出した。図14から明かなように、Pb、Zr及びTiの組成濃度はほぼ一定であった。すなわち、4回の堆積全てに対して、Pbは 54 ± 2 原子%であり、Zrは 32 ± 1 原子%であり、Tiは 14 ± 1 原子%であった。堆積速度の変化は小さく、 $3.8 \pm 0.5 \text{ nm/min}$ であった。

【0089】図15に、サファイア基板上の堆積直後のPZT ($x=0.6$) 膜のUV-VIS-NIR透過スペクトルを実線で示す。点線は膜形成前のサファイア基板の透過率を示す。このスペクトルから、透過率は、波長 302 nm では0% (吸収エッジ) まで低下し、波長 2000 nm では85%の値を有することが分かる。このときの膜厚は、 510 nm であった。

【0090】図16に、波長の関数としての屈折率 n 及び吸収係数 k を示す。組成比Zr/Ti=60/40を有する膜に対して、波長 $\lambda=632.8 \text{ nm}$ では、屈折率 n の値は2.413であり、吸収係数 k の値は0.0008である。MOD法によるPZT膜における屈折率の値が2.281である (Pengらの"Optical properties of PZT, PLZT, and PNZT thin films," Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 243, 21 (1992)を参照) ということと比較すれば、MOCVD法によるPZT膜の屈折率は大きい。これは、MOCVD法によるPZT膜の方が密度が高いことを示している。吸収係数が非常に低いことから、膜の性質が、鏡面であり、非常に透明であることがわかる。

【0091】図17に、オージェ電子分光法 (AES) による膜の深さ方向のプロファイルを示す。この膜は組成比が、Pb/Zr/Ti=50/41/9である。図17から分かるように、4つの元素、すなわち、Pb、Zr、Ti及びOの組成は、膜の全体にわたって全く均一である。図18 (a) に、膜表面のAESスペクトルを示し、図18 (b) に、Arスパッタリングを3分行った後の膜で得られたAESスペクトルを示す。図18 (a) に示される炭素ピークは、サンプル表面上の炭素吸収によるものである。Arスパッタリングを3分行った後では、図18 (b) から分かるように、炭素ピークは検出されなかった。これは、膜全体にわたって炭素混入が見られなかったことを示す。

【0092】図19に、上記サンプルの強誘電履歴現象ループを示す。図19から分かるように、このサンプルは、優れた強誘電特性を示す。具体的には、自発分極P

$= 23.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、残留分極 $P_r = 12.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 及び保磁界 $E_c = 64.5 \text{ kV}/\text{cm}$ である。

【0093】<第3実施例>第3実施例では、コールドウォール型反応炉を用いてPZT膜を成膜する。コールドウォール型反応炉は以下の点でホットウォール型反応炉とは異なる。

- 【0094】(1) 基板のみが加熱される点
- (2) 原料蒸気が基板上に垂直に注入される点
- (3) 反応炉の壁 (ウォール) が 250°C 付近に保持される点。

【0095】ホットウォール型反応炉を使用する場合は、スループットが高く、設計が容易であるという利点がある。一方、コールドウォール型反応炉を使用する場合は、欠陥密度が低く、モフォロジー制御が良好であるという利点がある。

【0096】図20に、本実施例に用いたコールドウォール型MOCVD装置の概略図を示す。図8に示すホットウォール型CVD装置の部分と同様の部分には、同じ符号を付している。反応炉41内には、基板42を加熱するための、直径3インチの基板ヒータ43が備えられている。基板ヒータ43は、最高温度 900°C まで作動できる。基板ヒータ43の温度は、位置によらず 8°C の範囲内で制御でき、時間に関する温度変化は 1°C 以内である。基板ヒータ43に直接接触するように、基板42を保持するための基板ホルダ44が配されている。基板ホルダ44には、INCONEL製を使用する。基板42の温度は、基板ホルダ44の内部中央に直接配置された熱電対45によってモニタされる。試料である基板42は、銀ペーストによって基板ホルダ44上に接着される。銀ペーストの使用により、基板42の熱伝導性及び温度均一性が改善される。原料混合物と基板42との間の距離は 1.5 cm から 10 cm までを変化させることができる。バイパスライン46及びパプラーヒータの設置及び制御は、上記ホットウォール型CVD装置の場合と同じである。

【0097】上記装置を用いて、強誘電体Pb (Zr, Ti)- O_3 薄膜を、3種の基板、即ちサファイアディスク、Pt/Ti/SiO₂/Siウエハ、及びRuO₂/SiO₂/Siウエハ上に、表4に示すパラメータを用いて堆積した。

【0098】

【表4】

Sスペクトルを示すグラフであり、(c)は、膜プロファイル完成後の膜で得られたAESスペクトルを示すグラフである。

【図5】第1実施例を示す図であって、図1のCVD装置を用いて、表1の条件下で堆積した膜のUV-VIS-NIR透過スペクトルを示すグラフである。

【図6】第1実施例を示す図であって、堆積したPZT薄膜における、波長に対する屈折率及び吸収係数を示すグラフである。

【図7】第1実施例を示す図であって、堆積したPZT薄膜の表面モフォロジーを示す走査電子顕微鏡による顕微鏡写真であり、(a)は、Pt/Ti/SiO₂/Si基板を用いた場合であり、(b)はサファイア基板を用いた場合である。

【図8】第2実施例に用いられるホットウォール型MOCVD装置の概略図である。

【図9】第2実施例のMOCVD法によるPZT膜のSEM顕微鏡写真であって、(a)～(c)は、それぞれ、サファイア基板上、Pt/Ti/SiO₂/Si基板上、及びRuO₄/Ti/SiO₂/Si基板上の堆積直後のPb(Zr_{0.8}Ti_{0.2})O₃膜を示し、(d)は、RuO₄/SiO₂/Si基板上のPb(Zr_{0.8}Ti_{0.2})O₃膜であって、650℃で30分間アニールした後の膜を示す図である。

【図10】第2実施例を示す図であって、サファイア基板上の堆積直後のPZT膜のX線回折パターンを示す図である。

【図11】第2実施例を示す図であって、Pt/Ti/SiO₂/Si基板上の堆積直後のPZT膜のX線回折パターンを示す図である。

【図12】第2実施例を示す図であって、RuO₄/SiO₂/Si基板上の堆積直後のPZT膜のX線回折パターンを示す図である。

【図13】第2実施例を示す図であって、Zr及びTiの前駆物質のパブラー温度と(Zr, Ti)組成の関係を示すグラフである。

【図14】第2実施例を示す図であって、同一の堆積条件で堆積を4回連続して行ったサファイア基板上のPZT膜の組成及び堆積速度の再現性を示すグラフである。

【図15】第2実施例を示す図であって、サファイア基板上の堆積直後のMOCVDによるPb(Zr_{0.8}Ti_{0.2})O₃膜の光透過スペクトルを示す。

【図16】第2実施例を示す図であって、堆積直後のMOCVDによるPb(Zr_{0.8}Ti_{0.2})O₃膜における、波長に対する屈折率及び吸収係数を示すグラフであ

る。

【図17】第2実施例を示す図であって、オージェ電子分光法による、MOCVDのPb(Zr_{0.8}Ti_{0.2})O₃膜の深さ方向のプロファイルを示すグラフである。

【図18】第2実施例を示す図であって、(a)は、膜表面のAESスペクトルを示すグラフであり、(b)は、Arスパッタリングを3分行った後の膜で得られたAESスペクトルを示すグラフである。

【図19】第2実施例を示す図であって、600℃で30分間アニールした、MOCVDのPb(Zr_{0.8}Ti_{0.2})O₃膜の強誘電履歴現象を示すグラフである。

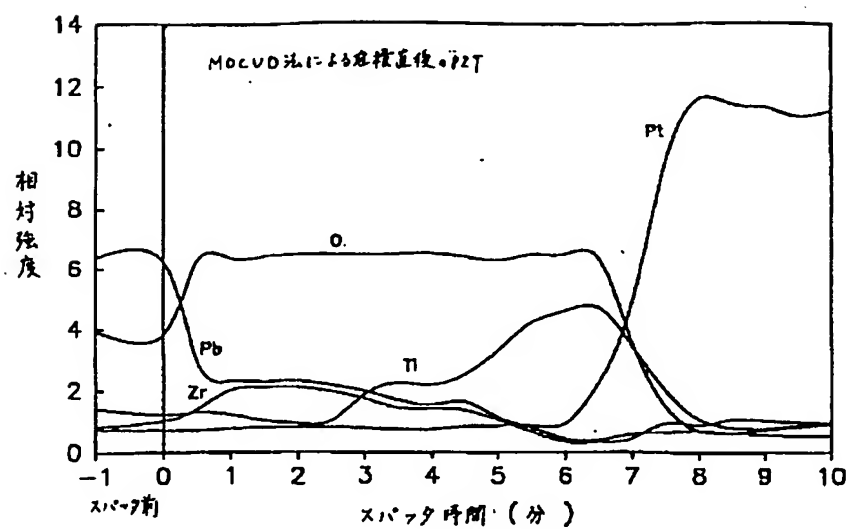
【図20】第3実施例に用いられるコールドウォール型MOCVD装置の概略図である。

【図21】第3実施例を示す図であって、コールドウォール型反応炉によって600℃で堆積されたMOCVDによるPZT膜のX線回折パターンを示す図である。

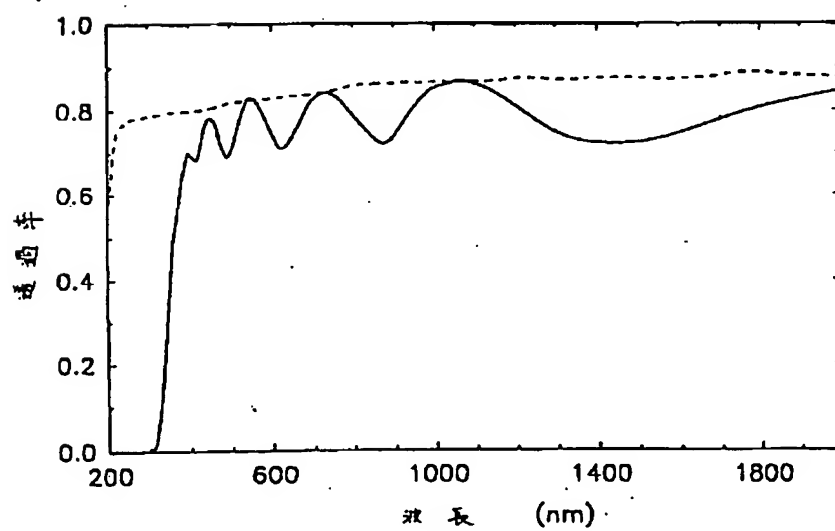
【符号の説明】

- 10 反応炉
- 11 チューブ
- 12 三温度炉
- 13 ポンプ
- 14 コールドトラップ
- 15 サンプル
- 16 サンプルドア
- 17 圧力センサ
- 19、20、21、22 パブラー
- 23、29 ライン
- 24 N₂ガスシリンダ
- 25、26、27 制御装置
- 28 導入口
- 30 多岐管
- 31 反応炉
- 32 三温度炉
- 33 コールドトラップ
- 34 真空ポンプ
- 35 圧力センサ
- 36 パブラー
- 37 ライン
- 41 反応炉
- 42 基板
- 43 基板ヒータ
- 44 基板ホルダ
- 45 熱電対
- 46 バイパスライン

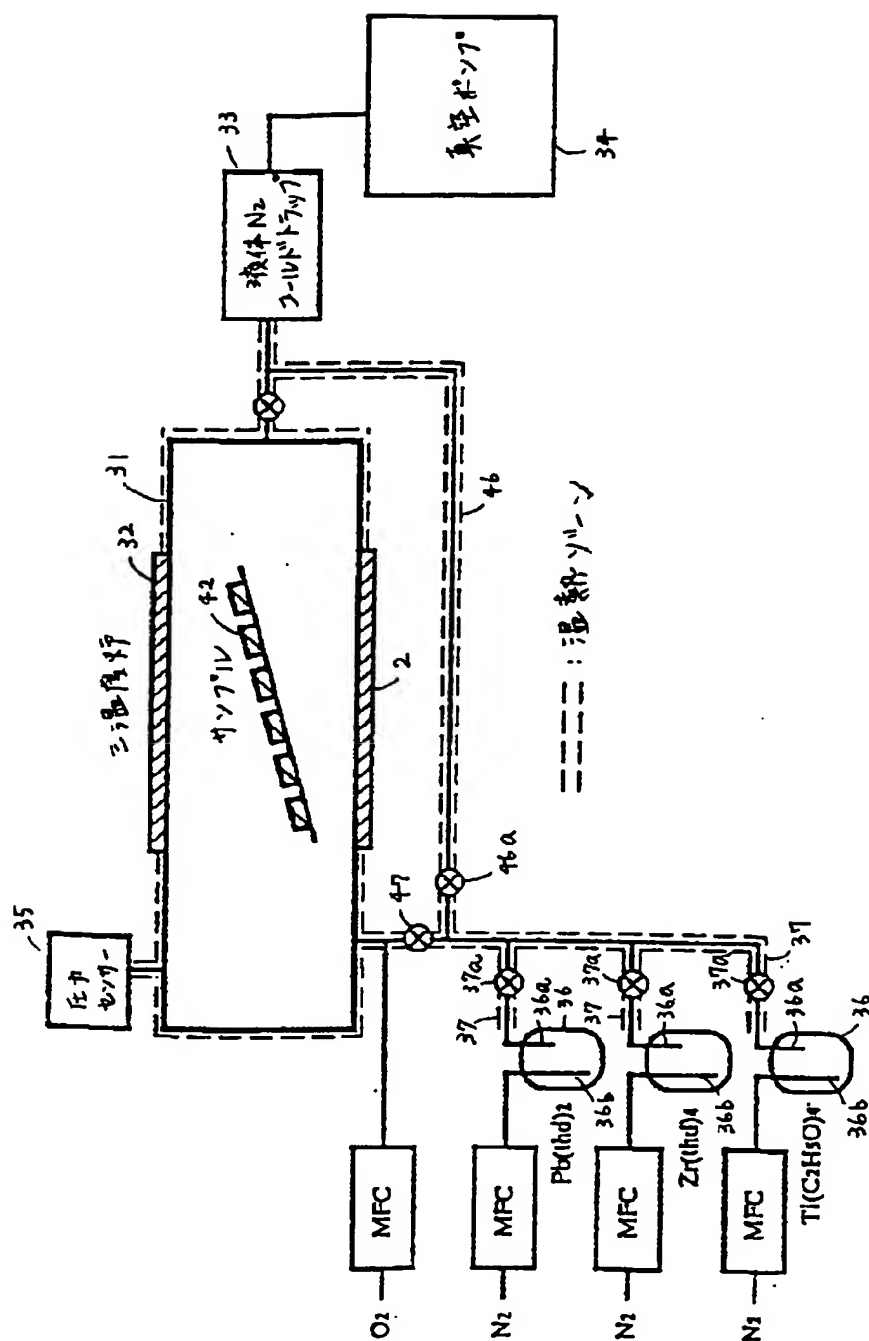
【図3】



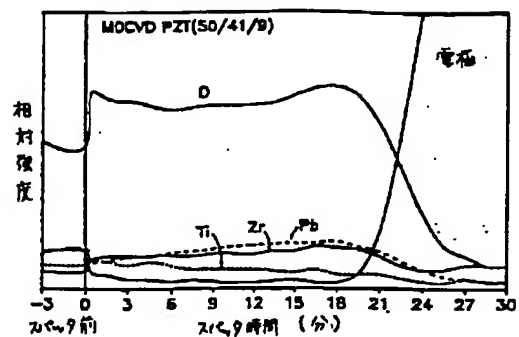
【図4】



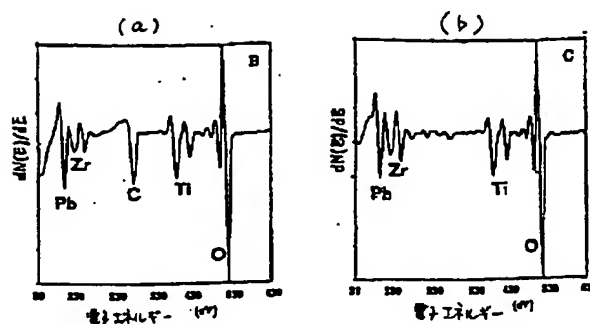
【図8】



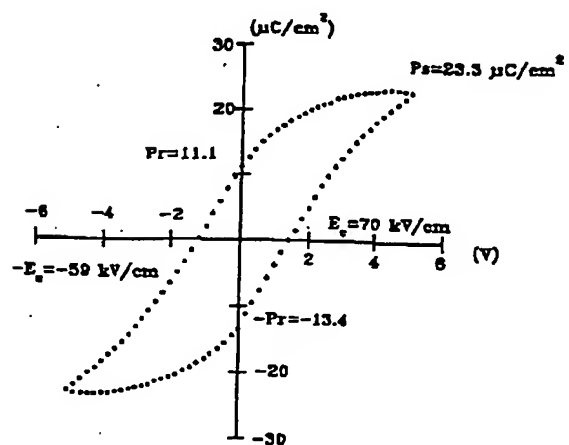
【図17】



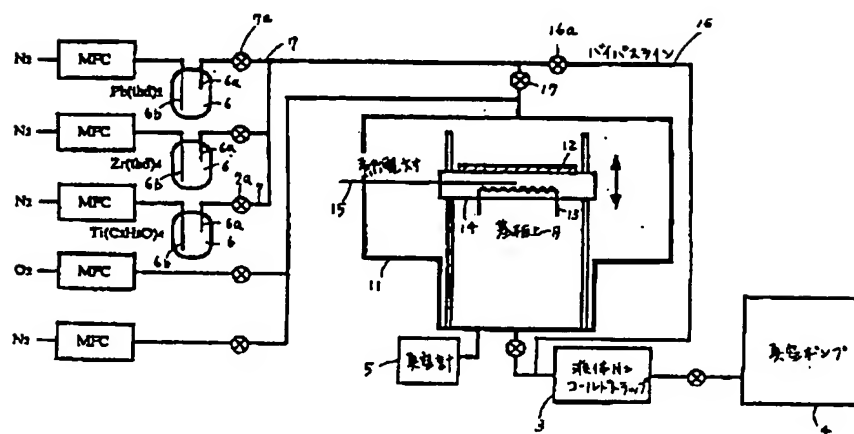
【図18】

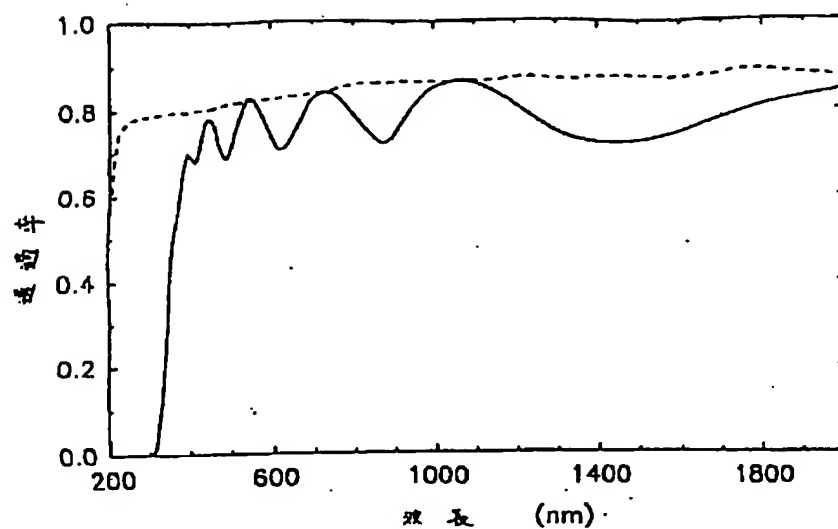


【図19】



【図20】





フロントページの続き

(72)発明者 チェン-シュウング ベン
 アメリカ合衆国 バージニア 24061-
 0237, ブラックスバーグ, バージニア ポ
 リテクニック インスティテュート アン
 ド ステイト ユニバーシティ, ホールデ
 ン ホール 201